

(19) **FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY**
[Seal]

**GERMAN PATENT
OFFICE**

(12) **Offenlegungsschrift [Un xamin d]**
(10) **DE 3,416,728 A1**

(51) Int. Cl.⁴:
H 01 M 4/08

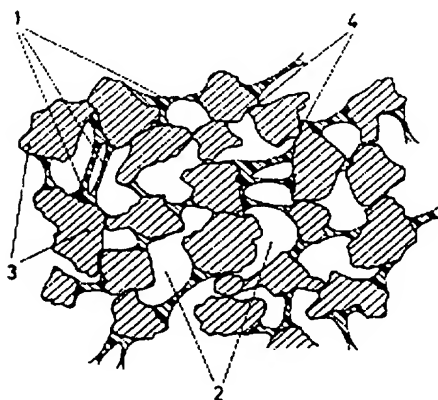
(21) File number: P 34 16 728.5
(22) Date filed: May 7, 1984
(43) Date laid open: November 7, 1985

(71) Applicant:
Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE
(74) Attorney:
Kaiser, D., Dipl. Eng. Patent Attorneys
6233 Kelkheim

(72) Inventor:
Chobanov, Tsvetko, Dipl. Eng.,
6000 Frankfurt, DE

(54) Porous zinc electrode for alkali-manganese cells

A porous negative zinc electrode, which is particularly suitable for shock-stressed cells of the alkali-manganese type due to its elastomeric shape stability, is produced by extruding a mixture of zinc powder, ammonium bicarbonate (as a pore former) and polyisobutylene (dissolved in cyclohexane, as a binder) and subsequently decomposing the pore former by vacuum drying at 100 °C. The individual zinc particles (3) are incorporated in a matrix of elastic binder threads (1) in the cylindrical molded article of low density and low electrical resistance.



Reg. No. 6 FP 436-DT

Kelkheim, March 30, 1984

TAP-Dr.Ns/sd

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Patent Claims

1. A porous negative zinc electrode for voltaic cells, is hereby characterized in that it is a molded article formed from zinc powder, in which the individual zinc particles are incorporated in a matrix of elastic binder threads.
2. The porous zinc electrode according to claim 1, further characterized in that the binder is polyisobutylene.
3. A method for the production of a porous negative zinc electrode according to claims 1 and 2, is hereby characterized in that a mixture of zinc powder and an easily decomposable and/or water-soluble pore former is introduced into a solution of polyisobutylene in a readily volatile organic solvent and is stirred therein, that the pasty mass which forms is then extruded to form a molded article and that the molded article is either dried in vacuum or introduced into hot water in order to remove the pore former and solvent.

4. The method according to claim 3, further characterized in that the weight ratio between zinc and the pore former in the mixture amounts to approximately 10:1 to 5:1, preferably 6:1.
5. The method according to claims 3 and 4, further characterized in that the pore former is ammonium bicarbonate.
6. The method according to claims 3 to 5, further characterized in that the readily volatile solvent is cyclohexane.

Porous zinc electrode for alkali-manganese cells

The invention concerns a porous negative zinc electrode for voltaic cells, preferably those of the alkali-manganese type, as well as a method for their production.

Alkali-manganese cells with cylindrical housings have a reversed arrangement of electrodes in comparison to the otherwise identical Leclanché round cells. In the latter, the zinc electrodes form cups, which contain all of the other active cell components, in particular the cylindrical manganese electrodes for batteries (graphite-manganese core) with surrounding separator. In contrast, in alkaline round cells, the zinc electrode forms the central unit and the manganese electrode forms an annular cylinder surrounding the zinc electrode and is adapted to the housing wall. The alkaline electrolyte is more or less uniformly distributed on both electrode masses thanks to their porous structure.

The porous zinc electrode may consist of a simple powder filling, or advantageously, a solid sintered compact. For example, it is produced according to German DE-Auslegescift [examined] 1,533,319 by mixing zinc powder with an ammonium salt and slow heating in vacuum up to a max. 320 °C. Thus, the ammonium salt simultaneously reacts with the ZnO present on the zinc particles before it volatilizes, leaving behind pores, with the formation of also easily volatile diammine zinc salts, whereby the binding between adjacent zinc particles occurs first due to this cleaning effect. According to German DE Patent 1,533,320, the zinc powder is mixed with special sintering agents, such as

NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 or hydrazine hydrochloride and subjected to a high pressing pressure. Thus, the sintering agents are caused to react in an exothermic reaction with the oxide coating and then the reaction products and excess sintering agent are leached out with a water-acetone mixture. In this case, the heats of reaction alone are sufficient to bring the zinc particles to sintering.

It is also known, e.g. according to German DE Auslegeschrift [examined] 1,558,539, DE Auslegeschrift [examined] 1,671,850 or DE Offenlegungsschrift [unexamined] 1,671,856, to combine the cleaning and pore-formation process with an amalgamation of the zinc, by reacting additionally admixed mercury salt--even at room temperature--with the zinc, and thus forming soluble salts, which are sublimated or washed out together with the pore former and excess sintering agent.

As an alternative to solidifying a negative zinc mass by sintering, it is also known to use binding agents such as carboxymethylcellulose or polyvinyl acetate latex, for example, according to German DE Patent 1,195,831.

The object of the invention is to make available a porous zinc electrode, which has a solid cohesion of the particles along with a low bulk density or large pore volume and which can be produced in a particularly rational manner.

The object of the invention is solved according to the invention in that it is a molded article formed from zinc powder, in which the individual zinc particles are incorporated in a matrix of elastic binder threads.

It has been found that polyisobutylene (which can be obtained as a product of BASF under the tradename Oppanol B 200) is particularly suitable as a binding agent according to the invention, since it assures not only high binding strength of the zinc powder mass, but also endows the molded electrode unit with a surprising elastomer property. Such an electrode is thus preferably offered for voltaic cells which are subjected to shock or vibrational stresses.

The particular mechanical property of the electrode according to the invention is obtained, however, by the simultaneous use of a binding agent and a pore former in the production process, whereby the pore former must be a water-soluble substance or a substance that is readily decomposed by heat. Different ammonium salts are suitable, since they can evaporate without a residue, preferably ammonium bicarbonate, which decomposes even at approximately 60 °C in ammonia, carbon dioxide and water.

The production of an electrode according to the invention is explained in the following Example.

Eighty-five weight parts of zinc powder and 15 weight parts of ammonium bicarbonate, NH_4HCO_3 , are intimately mixed, the mixture is introduced into an approximately 1% solution of polyisobutylene in cyclohexane and thoroughly mixed with it. The weighed portions of zinc and the pore former here correspond to a preferable weight ratio of approximately 6:1, but they can be freely selected between limiting ratios of approximately 10:1 to 5:1.

After suctioning off the cyclohexane, the mass obtained on a glass frit possesses a pasty consistency and is highly plasticizable. It is now extruded through a plastic tube and thus made into a round bar form, from which subsequent cylindrical segments of random length can be separated. The inner diameter of the tube is appropriately selected, so that the extruded round bar already has the outer diameter that is provided for the zinc electrode to be applied as the core in the alkali-manganese cell.

The extruded mass is now subjected either to a vacuum drying at 100 °C for the removal of the ammonium bicarbonate and the cyclohexane or these are leached out with hot water of approximately 80 °C. All of the remaining cyclohexane is also volatilized in this way.

In the finished product, the binding agent has loosened up into a net structure under the effect of the gaseous decomposition products of the pore former, in such a way that the individual zinc particles are incorporated in an expandable matrix of binding-agent threads.

The figure shows a cross section through the electrode mass according to the invention.

When the ammonium bicarbonate is removed, threads 1, which cross through the pore spaces 2 and each of which elastically couples two zinc particles 3, have formed from the binding agent that has been left behind by shrinkage. At the same time, a good electrical conductivity is assured via numerous metal contacts 4.

The electrode unit is elastically deformable and possesses a density of approximately 1.2 g/cm^3 , which is exceedingly small, measured on the density of solid zinc of 7.13 g/cm^3 . Thus the electrode unit is characterized, however, by high mechanical strength and low electrical resistance.

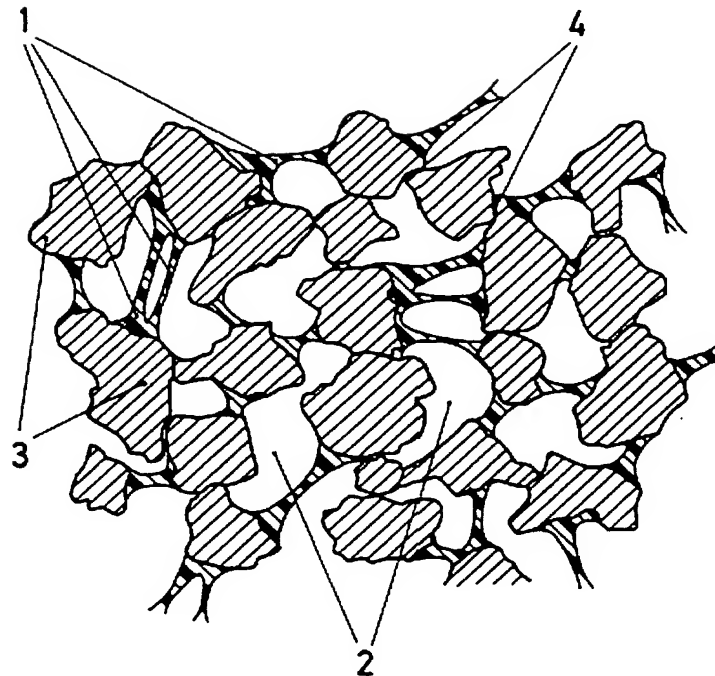
No voltage dips were determined on test cells which were equipped with zinc electrodes according to the invention, when loaded with current under simultaneous shock action.

3, 416,728

-8-

--Blank page--

Number: 3,416,728
Int. Cl.⁴: H 01 M 4/08
Date filed: May 7, 1984
Date laid open: November 7, 1985



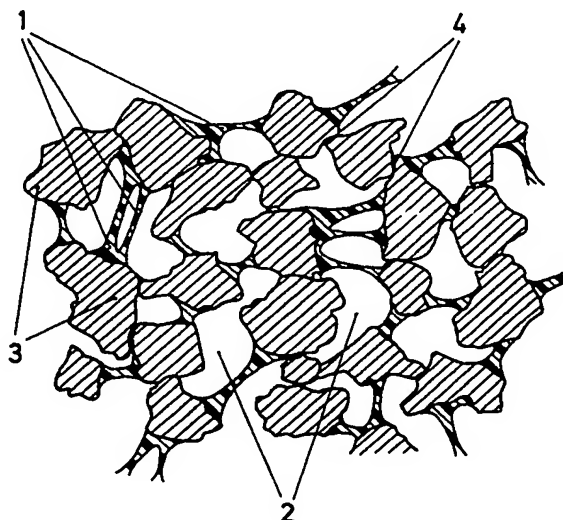


71 Anmelder:
Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE
74 Vertreter:
Kaiser, D., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 6233 Kelkheim

72 Erfinder:
Chobanov, Tsvetko, Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt, DE

54 Poröse Zinkelektrode für Alkali-Mangan-Zellen

Eine poröse negative Zinkelektrode, wegen ihrer gummielastischen Formstabilität besonders geeignet für schockbeanspruchte Zellen des Alkali-Mangan-Typs, wird durch Extrudieren einer Mischung aus Zinkpulver, Ammoniumbikarbonat (als Porenbildner) und Polyisobutylen (als Bindemittel in Cyclohexan gelöst) und anschließende Zersetzung des Porenbildners durch Vakuumtrocknung bei 100°C hergestellt. Bei dem zylindrischen Formkörper von geringer Dichte und geringem elektrischem Widerstand sind die einzelnen Zinkteilchen (3) in eine Matrix aus elastischen Bindemittelfäden (1) eingelagert.



07.05.84

3416728

Reg.-Nr. 6 FP 436-DT

Kelkheim, den 30.03.1984

TAP-Dr.Ns/sd

VARTA Batterie Aktiengesellschaft
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

5

Patentansprüche

1. Poröse negative Zinkelektrode für galvanische Elemente, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein aus Zinkpulver gebildeter Formkörper ist, bei
10 welchem die einzelnen Zinnteilchen in eine Matrix aus elastischen Bindemittelfäden eingelagert sind.
2. Poröse Zinkelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Polyisobutylene ist.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung einer porösen negativen Zinkelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Zinkpulver und einem leicht zersetzbaren und/oder wasserlöslichen Porenbildner in eine Lösung von Polyisobutylene in einem leichtflüchtigen
20 organischen Lösungsmittel eingetragen und darin verrührt wird, daß die entstandene teigartige Masse anschließend zu einem Formkörper extrudiert wird und daß der Formkörper zur Befreiung von Porenbildner und Lösungsmittel entweder im Vakuum getrocknet oder in heißes Wasser verbracht wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Zink und Porenbildner in der Mischung etwa 10:1 bis 5:1, vorzugsweise ca. 6:1 beträgt.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Porenbildner Ammoniumbikarbonat ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das leichtflüchtige Lösungsmittel Cyclohexan ist.

35

Poröse Zinkelektrode für Alkali-Mangan-Zellen

Die Erfindung betrifft eine poröse negative Zinkelektrode für galvanische
5 Elemente, vorzugsweise solche des Alkali-Mangan-Typs, sowie ein Verfahren
zu ihrer Herstellung.

Alkali-Mangan-Zellen mit zylindrischem Gehäuse weisen eine umgekehrte
Elektrodenanordnung auf wie die äußerlich gleichen Leclanché-Rundzellen.
10 Dort bildet die Zinkelektrode zugleich den Becher, welcher alle übrigen
aktiven Zellenbestandteile, insbesondere die zylinderförmige Braunsteinelek-
trode (Graphit-Braunstein-Puppe) mit umgebendem Separator in sich ein-
schließt. In den alkalischen Rundzellen dagegen bildet die Zinkelektrode den
Zentralkörper und die Braunsteinelektrode einen die Zinkelektrode umhül-
15 lenden, der Gehäusewand angepaßten Ringzylinder. Der Laugeelektrolyt ist
auf beide Elektrodenmassen dank deren Porenstruktur mehr oder weniger
gleichmäßig verteilt.

Die poröse Zinkelektrode kann aus einer einfachen Pulverschüttung bestehen
20 oder mit Vorteil ein fester Sinterkörper sein. Seine Herstellung erfolgt z.B.
gemäß DE-AS 15 33 319 durch Mischen von Zinkpulver mit einem Ammonium-
salz und langsames Erhitzen im Vakuum bis max. 320°C. Dabei reagiert das
Ammoniumsalz gleichzeitig, ehe es sich unter Zurücklassung von Poren ver-
flüchtigt, mit vorhandenem ZnO auf den Zinkteilchen unter Bildung ebenfalls
25 leichtflüchtiger Diamminzinksalze, wobei durch diesen Reinigungseffekt die
Bindung zwischen benachbarten Zinkteilchen erst erfolgt. Nach DE-PS 15 33
320 wird das Zinkpulver mit speziellen Sintermitteln wie NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3
oder Hydrazinhydrochlorid gemischt und einem hohen Preßdruck ausgesetzt.
Dabei setzen sich die Sintermittel in exothermer Reaktion mit dem Oxidüber-
30 zug um, die Reaktionsprodukte und überschüssige Sintermittel werden an-
schließend mit einer Wasser-Aceton-Mischung ausgelaugt. In diesem Fall
reicht allein die Reaktionswärme aus, um die Zinkteilchen zum Sintern zu
bringen.

35 Es ist weiterhin bekannt, z.B. nach DE-AS 15 58 539, DE-AS 16 71 850 oder
DE-OS 16 71 856, den Reinigungs- und Porenbildungsprozeß mit einer Amalga-

mierung des Zinks zu verbinden, indem zusätzlich beigemishtes Quecksilbersalz bereits bei Zimmertemperatur mit dem Zink reagiert und dabei lösliche Salze entstehen, die zusammen mit den Porenbildnern und überschüssigen Sintermitteln absublimiert oder ausgewaschen werden.

5

Alternativ zur Verfestigung einer negativen Zinkmasse durch Sintern ist z.B. gemäß der DE-PS 11 95 831 auch die Anwendung von Bindemitteln wie Carboximethylcellulose oder Polyvinylacetatlatex bekannt.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine poröse Zinkelektrode verfügbar zu machen, die bei geringem Schüttgewicht bzw. großem Porenvolumen dennoch einen festen Zusammenhalt der Teilchen aufweist und auf besonders rationelle Weise hergestellt werden kann.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sie ein aus Zinkpulver gebildeter Formkörper ist, bei welchem die einzelnen Zinkteilchen in eine Matrix aus elastischen Bindemittelfäden eingelagert sind.

Es wurde gefunden, daß Polyisobutylene (als Produkt der BASF unter dem Handelsnamen Oppanol B 200 erhältlich) sich als Bindemittel gemäß der
20 Erfindung in besonderem Maße eignet; weil es nicht nur hohe Bindefestigkeit der Zinkpulvermasse gewährleistet, sondern darüber hinaus dem geformten Elektrodenkörper eine überraschende Gummielastizität verleiht. Eine derartige Elektrode bietet sich daher vorzugsweise für galvanische Zellen an, die
25 Schock- oder Rüttelbeanspruchungen ausgesetzt sind.

Die besondere mechanische Eigenschaft der erfindungsgemäßen Elektrode wird jedoch durch die gleichzeitig Verwendung eines Bindemittels und eines Porenbildners beim Herstellungsgang erzielt, wobei der Porenbildner eine thermisch
30 leicht zersetzbare oder wasserlösliche Substanz sein muß. Geeignet sind verschiedene Ammoniumsalze, da sie sich rückstandsfrei verflüchtigen lassen, vorzugsweise Ammoniumbikarbonat, das bereits bei ca. 60°C im Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser zerfällt.

35 Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Elektrode wird an dem nachstehenden Beispiel erläutert.

85 Gew.-Teile Zinkpulver und 15 Gew.-Teile Ammoniumbikarbonat, NH_4HCO_3 , werden innig gemischt, die Mischung in eine etwa 1%ige Lösung von Polyisobutylen in Cyclohexan eingetragen und mit dieser gründlich verrührt. Die Einwaage an Zink und Porenbildner entspricht hier einem vorzugsweisen Gewichtsverhältnis von etwa 6:1, sie kann jedoch zwischen Grenzverhältnissen von etwa 10:1 bis 5:1 frei gewählt werden.

Die nach dem Absaugen des Cyclohexans auf einer Glasfritte gewonnene Masse besitzt eine teigige Konsistenz und ist in hohem Maß plastifizierbar. Sie wird nunmehr durch ein Kunststoffrohr extrudiert und so in eine Rundstabform gebracht, aus der anschließend zylindrische Abschnitte beliebiger Länge abgeteilt werden können. Der Innendurchmesser des Rohres wird zweckmäßig so gewählt, daß der extrudierte Rundstab bereits den Außendurchmesser erhält, der für die in die Alkali-Mangan-Zelle als Puppe einzusetzenden Zinkelektrode vorgesehen ist.

Die extrudierte Masse wird nunmehr zur Befreiung von dem Ammoniumbikarbonat und dem Cyclohexan entweder einer Vakuumtrocknung bei 100°C unterworfen oder mit ca. 80°C heißem Wasser ausgelaugt. Hierbei verflüchtigt sich ebenfalls alles restliche Cyclohexan.

Bei dem fertigen Produkt hat sich das Bindemittel unter dem Einfluß der gasförmigen Zersetzungsprodukte des Porenbildners zu einer Netzstruktur gelockert, derart, daß die einzelnen Zinkteilchen in eine dehnbare Matrix aus Bindemittelfäden eingelagert sind.

Die Figur zeigt einen Querschnitt durch die Elektrodenmasse gemäß der Erfindung.

Bei der Entfernung des Ammoniumbikarbonats haben sich aus dem zurückgebliebenen Bindemittel durch Schrumpfung Fäden 1 gebildet, die die Porenräume 2 durchqueren und jeweils zwei Zinkpartikel 3 elastisch miteinander verkoppeln. Daneben wird eine gute elektrische Leitfähigkeit über zahlreiche metallische Kontakte 4 sichergestellt.

-5-

Der Elektrodenkörper ist elastisch verformbar und besitzt eine Dichte von ca. $1,2 \text{ g/cm}^3$, die, gemessen an der Dichte von massivem Zink von $7,13 \text{ g/cm}^3$, außerordentlich gering ist. Dabei zeichnet sich der Elektrodenkörper trotzdem durch hohe mechanische Festigkeit und geringen elektrischen Widerstand aus.

5

An Testzellen, die mit erfindungsgemäßen Zinkelektroden bestückt waren, wurden bei Strombelastung unter gleichzeitiger Schockeinwirkung keine Spannungseinbrüche festgestellt.

10

15

20

25

30

35

- Leers⁶eite -

- Nummer: 34 16 728
Int. Cl.⁴: H 01 M 4/08
Anmeld tag: 7. Mai 1984
Off nlegungstag: 7. November 1985

- 7.

